

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-87058

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/56

C 0 9 K 11/56

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06

K

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

33/22

33/22

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-244359

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月9日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 野間 幹弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 田中 康一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

最終頁に続く

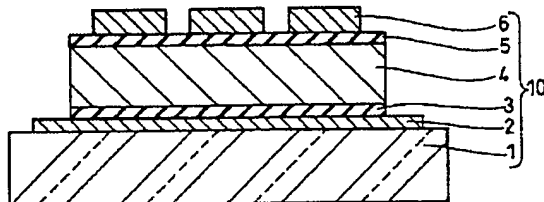
(54) 【発明の名称】 薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $Zn_{1-x}Mg_xS$  ( $0 < x < 1$ ) からなる母材に対し発光中心としてMnまたはMn化合物を添加してなる発光層を備える薄膜エレクトロルミネッセンス

(E.L.) パネルの製造方法において、輝度の向上と発光層の発光波長の短波長化との両者を同時に実現できる薄膜E.L.素子の製造方法、および、発光輝度の向上と、発光層中のMgS晶出量の低減と、発光波長の短波長化との3者を同時に実現することができる薄膜E.L.パネルの製造方法を提供する。

【解決手段】  $Zn_{1-x}Mg_xS$  にMnSを添加してなる、Mn濃度が0.1~0.2at%の範囲内のペレットを基板上に蒸着させることにより薄膜E.L.パネル10の発光層4を形成する。あるいは、Xが0.1~0.32の範囲内である  $Zn_{1-x}Mg_xS$  にMnSを添加してなるペレットを基板上に蒸着させることにより薄膜E.L.パネル10の発光層4を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Zn_{1-x}Mg_xS$  ( $0 < x < 1$ ) からなる母材に対し発光中心としてMnまたはMn化合物を添加してなるペレットを基板上に蒸着させることにより発光層を形成する薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

上記ペレット中のMn濃度が、0.1～0.2at%の範囲内であることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項2】 上記基板を150～200℃の範囲内または250～275℃の範囲内の温度に加熱しながら上記ペレットの蒸着を行うことを特徴とする請求項1に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】  $ZnS$  からなる下地層、または、 $ZnS$  にMnまたはMn化合物を添加してなる下地層を上記基板上に形成した後、該下地層上に上記ペレットを蒸着させることを特徴とする請求項1または2に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】 上記下地層の厚みが、100～200nmの範囲内であることを特徴とする請求項3に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平面薄型ディスプレイとして応用される薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 情報化産業時代の到来とともに、平面薄型ディスプレイ（フラットパネルディスプレイ）の需要が高まっており、その中でも、薄膜エレクトロルミネッセンス（以下、ELと記す）パネルは、長寿命であることから、特にFA（Factory Automation）用ディスプレイとして注目されている。

【0003】 最近では、例えば、実開平1-135483号公報や特開平5-94879号公報に示されているように、 $ZnS$  にMnを添加してなる混合物（以下、 $ZnS:Mn$ と記す）からなる発光層から発光した単色の黄橙色光をカラーフィルターを透過させて分光し、赤・緑の発光色を得る構造のフィルター分光型カラー薄膜ELパネルの開発が盛んに行われている。

【0004】 しかしながら、この構造の薄膜ELパネルは、薄膜ELパネルの $ZnS:Mn$ 層からの黄橙色発光をカラーフィルターで分光する構成であるため、赤色光成分に比べて緑色光成分が少ない。その結果、上記薄膜ELパネルでは、その赤色光と緑色光とのカラーバランスが悪く、良い表示品質が得られないという問題がある。

【0005】 この問題を解決するために、 $ZnS:Mn$  発光層よりも短波長の発光スペクトルを有する、つまり、黄橙色光よりも緑色発光成分が多く黄緑色光を発光

する発光層として、 $Zn_{1-x}Mg_xS$  にMnを添加してなる混合物（以下、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ と記す）からなる発光層が開発されている。また、該発光層を用いたフィルター分光型カラー薄膜ELパネルも開発されており、上記構成の薄膜ELパネルでは、赤色光と緑色光とのカラーバランスが良く、良い表示品質が得られる。

【0006】 例えば、特開平8-31571号公報には、 $ZnS:Mn$  粉末と $MgS$  とをmol比1:1で混合したペレットを作製し、これを用いて基板温度200℃で電子ビーム蒸着法による蒸着を行う $ZnMgS:Mn$  発光層の成膜方法が開示されている。

【0007】 また、特開平9-134783号公報には、 $ZnS75mol\%$  と $MgS25mol\%$  とを混合し、これにMnを0.35atm%添加して加圧形成した後、焼結させて $Zn_{0.75}Mg_{0.25}S:Mn$  ペレットを作製し、これを用いて電子ビーム蒸着法による成膜を行う $Zn_{0.75}Mg_{0.25}S:Mn$  発光層の成膜方法が開示されている。

【0008】 さらに、SID Int. Symp., Digest of Technical Papers, 1997, pp.883～886には、 $Zd-XMgXS:Mn$  におけるMgの組成比Xが、0、0.1、0.2、0.25、0.32、0.4と変化したときの薄膜（EL）およびソース（PL）のピーク波長が記載されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$  発光層材料は、まだ未知の部分が多く、最適な組成および成膜条件が公知でない。このため、この発光層材料の持つ特徴を十分引き出すことができていなかった。

【0010】 この $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$  発光層材料は、特に4元系材料であるため、発光層材料の組成によっては、母材である $Zn_{1-x}Mg_xS$  が、部分的に分離を起こし、発光層中に $MgS$  として晶出することがある。この $MgS$  は、水に対して非常に弱く、薄膜ELパネルの電極パターンを形成するためのウェットエッチングの際に、用いた酸によって容易に溶解する。従って、 $MgS$  の晶出は、発光層に穴を開けてしまったり、薄膜ELパネルの駆動時に印加する電圧によって容易に画素破壊を起こす要因となる。このため、 $MgS$  の晶出量を低減することが求められている。

【0011】 さらに、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$  発光層には、高輝度であることが求められている。その上、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$  発光層には、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$  発光層材料を用いる本来の目的である、 $ZnS:Mn$  発光層に対する発光波長の短波長化を実現することが求められている。

【0012】 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その第1の目的は、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$  発光層を有する薄膜EL素子の製造方法において、発光輝度

を向上させることができる薄膜EL素子の製造方法を提供することにある。

【0013】また、本発明の第2の目的は、上記各製造方法において、MgSの晶出により生じる異常成長点の数が低減された薄膜EL素子の製造方法を提供することにある。さらに、本発明の第3の目的は、上記各製造方法において、発光開始電圧の低い薄膜EL素子の製造方法を提供することにある。

【0014】また、本発明の第4の目的は、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ 発光層を有する薄膜EL素子の製造方法において、発光輝度の向上と、MgSの晶出量の低減と、発光層の発光波長の短波長化との3者を同時に実現できる薄膜EL素子の製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記の課題を解決すべく、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ （またはMn化合物）発光層の成膜条件および該発光層の成膜に用いる $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ （またはMn化合物）ペレットの組成について鋭意検討した結果、本願発明者等は、上記ペレット中のMn濃度を0.1～0.2at%の範囲内とすることにより、高輝度の薄膜EL素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0016】即ち、請求項1記載の発明の薄膜EL素子の製造方法は、前記第1の目的を達成するために、 $Zn_{1-x}Mg_xS$ （ $0 < x < 1$ ）からなる母材に対し発光中心としてMnまたはMn化合物を添加してなるペレットを基板上に蒸着させることにより発光層を形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記ペレット中のMn濃度が、0.1～0.2at%の範囲内であることを特徴としている。

【0017】上記方法によれば、 $Zn_{1-x}Mg_xS$ （ $0 < x < 1$ ）にMnまたはMn化合物を添加してなり、Mn濃度が0.1～0.2at%の範囲内であるペレットを蒸着させることによって発光層を形成するので、高輝度の $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ （またはMn化合物）発光層を備える薄膜EL素子を得ることができる。

【0018】請求項2記載の発明の薄膜EL素子の製造方法は、前記第2の目的を達成するために、請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記基板を150～200℃の範囲内または250～275℃の範囲内の温度に加熱しながら上記ペレットの蒸着を行うことを特徴としている。

【0019】上記方法によれば、MgSの配向強度が高くなる200℃を越え250℃未満の範囲および275℃を越える範囲外の基板温度で $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ （またはMn化合物）ペレットの蒸着を行うので、MgSの晶出により生じる異常成長点の個数を低減でき、発光層に欠落を生じたり画素破壊を招来することを防止できる。

【0020】また、上記方法によれば、蒸着基板温度が

150℃以上であることにより、基板に対する $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ 薄膜の付着力が強く、発光層成膜後における $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ 薄膜の部分的な剥離を防止できる。

【0021】請求項3記載の発明の薄膜EL素子の製造方法は、前記第3の目的を達成するために、請求項1または2に記載の薄膜EL素子の製造方法において、 $ZnS$ からなる下地層、または、 $ZnS$ にMnまたはMn化合物を添加してなる下地層を上記基板上に形成した後、該下地層上に上記ペレットを蒸着させることを特徴としている。

【0022】上記方法によれば、下地層は、Mgを含まず、MgSの晶出による結晶性の劣化がないので、良好な結晶性を有する薄膜を容易に形成できる。そして、良好な結晶性を有する下地層上に、 $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ （またはMn化合物）発光層を形成すれば、下地層表面の配向性の規則性が良いことから、良好な $Zn_{1-x}Mg_xS$ 結晶を形成できる。この結果、薄膜EL素子の発光開始電圧を低減できる。従って、薄膜EL素子の駆動に必要な電圧を低減できる。

【0023】請求項4記載の発明の薄膜EL素子の製造方法は、前記第3の目的を達成するために、請求項3記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記下地層の厚みが、100～200nmの範囲内であることを特徴としている。

【0024】上記方法によれば、上記下地層の厚みが100nm以上であることにより薄膜EL素子の発光開始電圧を十分に低減させることができる。また、上記下地層の厚みが200nm以下であることにより、下地層の影響によって薄膜EL素子の発光波長が長波長化されることを防止できる。

【0025】また、本願発明者等は、上記ペレットにおけるMgの組成比Xを0.1～0.32の範囲内とすることにより、発光層の発光波長を十分に短波長化しながら、MgSの晶出を防止でき、かつ、高輝度の薄膜EL素子が得られることを見出した。

【0026】即ち、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、前記第4の目的を達成するために、 $Zn_{1-x}Mg_xS$ からなる母材に対し発光中心としてMnまたはMn化合物を添加してなるペレットを基板上に蒸着させることにより発光層を形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記ペレットの組成におけるXの値が、0.1～0.32の範囲内であることを特徴としている。

【0027】上記方法によれば、 $Zn_{1-x}Mg_xS$ にMnまたはMn化合物を添加してなり、Xの値が0.1～0.32の範囲内であるペレットを蒸着させることによって発光層を形成するので、高輝度の $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn$ （またはMn化合物）発光層を備える薄膜EL素子を得ることができる。

【0028】また、上記方法によれば、 $ZnS:Mn$

(またはMn化合物)発光層に対し、上記のXの値が0.1以上という十分な量のMgが導入されているので、ZnS:Mn(またはMn化合物)より十分に短い発光波長を有するZn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:Mn(またはMn化合物)発光層を備える薄膜EL素子を得ることができる。

【0029】さらに、上記方法によれば、上記のXの値がMgSの固溶限界である0.32以下であることにより、発光層に欠落を生じたり画素破壊を招来する要因となるMgSの晶出が抑制されたZn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:Mn(またはMn化合物)発光層を備える薄膜EL素子を得ることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】

【実施の形態1】本発明の実施の一形態について図1ないし図6に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0031】本実施の形態に係る薄膜EL素子では、図1に示すように、ガラス基板1上に、Moからなる厚さ200nmの背面電極層2が形成されている。また、背面電極層2上には、SiO<sub>2</sub>膜とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜とが積層されてなるSiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜からなる厚さ200nmの第1絶縁層3、Zn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:MnSからなる厚さ700nmの発光層4、SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜からなる厚さ200nmの第2絶縁層5、およびITO(Indium Tin Oxide)からなる厚さ200nmの透明電極層6の4層がこの順で積層されている。

【0032】背面電極層2および透明電極層6には、複数の帯状(ストライプ状)電極からなる帯状電極パターンが形成されており、背面電極層2の各帯状電極と、透明電極層6の各帯状電極とは、互いに直交する方向に延びている。

【0033】なお、ここでは、発光層4の発光中心としてMnSを用いたが、MnSに代えて、Mn単体、あるいはMnF<sub>2</sub>等のMn化合物を用いてもよい。また、絶縁層3・5には、SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜に代えて、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜等の絶縁膜を用いてもよい。また、背面電極層2には、Moに代えて、TaやW等の金属を用いてもよい。さらに、透明電極層6には、ITOに代えて、Alを添加したZnOや、Gaを添加したZnO等の透明電極を用いてもよい。

【0034】本実施の形態に係る薄膜EL素子10は、背面電極層2と透明電極層6との間に所定周波数、例えば200V程度の両極性パルス電圧(交流電圧)を印加することにより駆動され、これにより発光層4から黄色光が生じ、ガラス基板1と反対側へ黄色光を放射するいわゆる反転構造型の薄膜EL素子となっている。

【0035】薄膜EL素子10では、背面電極層2と透明電極層6との間に電圧が印加されることにより両電極2・6間に電界が形成され、この電界によって発光層4中の電子が伝導帯に励起されて伝導電子(自由電子)と

なり、さらにこの電子が電界によって加速されて充分なエネルギーを持つ。そして、この電子が発光層4中に添加された発光中心としてのMnに衝突してMnを励起し、励起されたMnが基底状態に戻る際に黄色光を放射する。

【0036】次に、薄膜EL素子10の製造方法について説明する。まず、スパッタ法や電子ビーム蒸着法(以下、EB蒸着法と称する)などの薄膜形成法により、ガラス基板1上に膜厚200nmのMo薄膜層を形成し、ウェットエッチングにより電極パターンを形成し、背面電極層2を形成する。次に、スパッタ法やEB蒸着法などの薄膜形成法により、膜厚200nmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>膜を形成し、第1絶縁層3を形成する。

【0037】次に、EB蒸着法を用いて、基板(ガラス基板1、背面電極層2、および第1絶縁層3)を所定の温度(例えば、150℃)に加熱しながら、Zn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:MnSペレットを基板上、即ち、第1絶縁層3上に蒸着させ、発光層4を膜厚700nmの厚さに成膜する。

【0038】発光層4の成膜に用いられるEB蒸着用Zn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:MnSペレット(以下、適宜、ソースペレットと記す)は、以下のようにして調製される。まず、ZnSとMgSとを、ソースペレットに求める組成比X(例えばX=0.2)を実現する割合1-X:Xでよく混合し、さらにMnSをソースペレット中のMn濃度が所定値(例えば、0.15at%)となるように添加し、硫化水素中、1000℃で仮焼成を行う。その後、仮焼成した混合物をペレット形状に加圧成形した後、硫化水素中、1050℃で1時間かけて本焼結させる。これにより、Zn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:MnSペレットが得られる。

【0039】さらに、スパッタ法やEB蒸着法などの薄膜形成法により、膜厚200nmのSiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を形成し、第2絶縁層5を形成する。その後、発光層4を真空中630℃で1時間アニールする。最後に、スパッタ法やEB蒸着法などの薄膜形成法により、膜厚200nmのITO膜を形成し、ドライエッチングにより電極パターンを形成し、透明電極層6を形成する。これにより、薄膜EL素子10が得られる。

【0040】上記製造方法において、ソースペレット中のMg組成比Xのみを変えたときのZn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:MnSペレットのフォトルミネッセンス(以下、PLと記す)スペクトルおよび薄膜EL素子のELスペクトルのピーク波長の変化を、図2に示す。なお、ここでは、ソースペレット中のMn濃度を0.15at%、電子ビーム蒸着時の基板の温度(以下、蒸着基板温度と称する)を150℃とした。

【0041】図2より、Zn<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>S:MnSペレットのPLスペクトルは、X≤0.32ではXの増加とともに短波長化する傾向が見られるが、X>0.32で

は不変であることが分かる。

【0042】これは、 $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットにおける $MgS$ 固溶限界、即ち、 $MgS$ が $ZnS$ に固溶して均一な結晶（混晶）を形成できる限界が $X=0.32$ であることを示している。従って、 $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットは、 $X \leq 0.32$ では100%純粋な $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ で構成されるが、 $X > 0.32$ では $Zn_{0.68}Mg_{0.32}S:MnS$ から $MgS:MnS$ が分離してしまう。

【0043】なお、 $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットにおける $MgS$ 固溶限界が $X=0.32$ であることは、 $X$ 線回折測定からも確認されている。即ち、 $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットの $X$ 線回折測定により、 $X \leq 0.32$ では、 $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ の回折ピークのみが検出される一方、 $X > 0.32$ では、 $Zn_{0.68}Mg_{0.32}S:MnS$ の回折ピークおよび $MgS:MnS$ の回折ピークの両者が確認された。

【0044】よって、 $X > 0.32$ の $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットは、分離した $MgS$ 結晶を含有しており、発光層4を形成するための該ペレットの蒸着時に、蒸着された薄膜中に $MgS$ の晶出を招く。このため、純粋な $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ からなる発光層4を得ることができない。従って、純粋な $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ からなる黄色発光層4を得ることができる $X$ の上限は、0.32である。

【0045】また、薄膜EL素子のELスペクトルは、図2に示すように、 $0.1 \leq X \leq 0.32$ の $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットを用いたときに、ピーク波長が575nm～552nmとなり、この発光層材料を用いる最大の目的である発光波長の短波長化を十分に図ることができる。このため、 $X$ は0.1～0.32の範囲内であることが望ましい。

【0046】さらに、前記製造方法において、ソースペレット中の $Mn$ 濃度を0.15at%、蒸着基板温度を150℃とし、ソースペレット中の $Mg$ 組成比 $X$ を変えたときの薄膜EL素子10の発光輝度特性は、図3に示すようになる。

【0047】図3の結果から分かるように、 $X=0.2$ において、従来の $ZnS:MnS$ 薄膜EL素子（ $X=0$ ）の発光輝度と同等でかつ最も高い発光輝度333cd/m<sup>2</sup>が得られている。また、 $X=0.2$ においては、先述の図2から分かるように、薄膜EL素子10のELピーク波長が571nmとなり、従来の $ZnS:MnS$ 薄膜EL素子の585nmに比べ、約15nmという十分な短波長化を達成できる。

【0048】このため、薄膜EL素子の発光波長および発光輝度の双方を考慮すると、 $X$ は、0.15～0.25の範囲内であることがより好ましく、0.2であることが最も好ましい。

【0049】次に、前記製造方法において、ソースペ

レット中の $Mg$ 組成比 $X$ を0.1、蒸着基板温度を150℃に固定し、ソースペレット中の $Mn$ 濃度（以下、単に $Mn$ 濃度と記す）のみを変えたときの薄膜EL素子10の発光輝度特性を、図4に示す。

【0050】この結果より明らかなように、 $Mn$ 濃度が0.1～0.2at%の範囲内であるときに高い発光輝度が得られ、その中でも特に $Mn$ 濃度が0.15at%であるときに最高の発光輝度が得られる。よって、 $Mn$ 濃度は、0.1～0.2at%の範囲内であることが好ましく、0.12～0.18at%の範囲内であることがより好ましく、0.15at%であることが最も好ましい。

【0051】発光層4では、 $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットの蒸着条件によっては、 $Zn_{1-X}MgXS$ と $MgS$ とに分離して、 $MgS$ が晶出し、晶出した $MgS$ が高さ10～500nmの突起状の異常成長点を形成することがある。この異常成長点は、薄膜EL素子10において画素破壊の原因となり、薄膜EL素子10を非常に不安定化させるため、できるだけその発生を押さえる必要がある。

【0052】前記製造方法において、 $Mn$ 濃度が0.15at%、 $Mg$ 組成比 $X$ が0.25である $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットを用い、蒸着基板温度を変えて該ペレットの蒸着を行うことにより成膜された発光層4について、発光層4表面の凹凸の個数を表面粗さ計により測定した値を、図5（a）に示す。この凹凸の個数は、突起状の $MgS$ の異常成長点の個数を示している。

【0053】図5（a）の結果から、蒸着基板温度が200℃以下の範囲内あるいは250～275℃の範囲内で $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットの蒸着を行うことによって、 $MgS$ の異常成長点個数を低減できることがわかる。

【0054】また、図5（b）には、前記製造方法において、 $Mg$ 組成比 $X$ が0.25、 $Mn$ 濃度が0.15at%である $Zn_{1-X}MgXS:MnS$ ペレットを用い、蒸着基板温度を変えて成膜された発光層4中に含まれる $MgS$ の総 $X$ 線回折強度、すなわち $MgS$ （200）面の $X$ 線回折強度と $MgS$ （220）面の $X$ 線回折強度との合計値(a.u.)を示している。

【0055】この結果から、蒸着基板温度が200℃以下の範囲内および250～275℃の範囲内を外れると、 $MgS$ の配向強度が強くなることが分かる。この $X$ 線回折強度が強いということは、 $MgS$ の結晶化傾向が強いことを示しており、このことから、蒸着基板温度が200℃以下の範囲内および250～275℃の範囲内を外れると、 $MgS$ の分離・晶出が進んでいることが分かる。よって、蒸着基板温度は、200℃以下の範囲内あるいは250～275℃の範囲内であることが好ましい。

【0056】また、蒸着基板温度が150℃未満では、

基板に対するZn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn S薄膜の付着力が弱く、発光層4成膜後にZn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn S薄膜が部分的に剥離することがあるため、150℃以上の蒸着基板温度が望ましい。

【0057】Mg組成比Xが0.1、Mn濃度が0.15at%であるZn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn Sペレットを用い、蒸着基板温度を変えて成膜した発光層4の蛍光X線分析による組成分析結果を、図6に示す。なお、図6には、比較のために用いたZn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn Sペレットの組成分析結果を併せて示した。

【0058】図6の結果より、発光層4の組成は、蒸着基板温度が低温であるときにはソースペレットの組成に近いが、高温になるほどZnおよびSが減少し、MgおよびMnの割合が増加し、ソースペレットの組成から大

きくずれることが分かる。従って、蒸着基板温度が、225℃以上のような高温領域であると、薄膜EL素子10の長期安定性（耐劣化性）を低下させるS抜けが顕著に起こってしまうという問題や、ソースペレットの組成と発光層4の組成とが大きくずれ、ソースペレットの組成比の調節によって発光層4の組成比を制御することが困難となるという問題等が発生する。

【0059】Mg組成比Xが0.2、Mn濃度が0.15at%であるZn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn Sペレットを用い、蒸着基板温度を変えて成膜したときの薄膜EL素子10の画素破壊個数を表1に示す。

【0060】

【表1】

蒸着基板温度(℃)	画素破壊個数(点/1000画素)
150	8
225	110
300	223

【0061】表1の結果より、Zn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn Sペレットの成膜条件を全て最適化して、即ち、Mg組成比Xを0.2、Mn濃度を0.15at%、蒸着基板温度150℃として、発光層4を成膜することにより、表1に示すように画素破壊しにくく安定な薄膜EL素子10を得ることができることが分かる。これに対し、蒸着基板温度が150℃から上昇するにつれて、画素破壊個数は顕著に増大する。

【0062】従って、蒸着基板温度は、ソースペレットの組成と発光層4の組成とのずれ、および薄膜EL素子10の画素破壊個数の点から、できるだけ低温であることが好ましい。従って、蒸着基板温度は、前記の好ましい温度範囲(150～200℃あるいは250～275℃)内でも、150～200℃の範囲内であることがより好ましく、150～175℃の範囲内であることがさらに好ましく、150℃であることが最も好ましい。

【0063】なお、上記では、Zn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn SペレットのMg組成比X、Mn濃度、および蒸着基板温度の各数値のうち、2つの数値を固定したときの他の1つの数値の最適化について説明したが、複数の数値を最適化することにより、1つの数値を最適化するよりもさらに優れた効果が得られる。

【0064】即ち、例えば、Mg組成比Xを0.1～0.32の範囲内とし、かつ、Mn濃度を0.1～0.2at%の範囲内とすることにより、Mg Sの晶出量の低減と、発光層の発光波長の短波長化との両者を実現できるとともに、発光輝度をより一層向上させることができる。

【0065】また、Mg組成比Xを0.1～0.32の範囲内とし、かつ、蒸着基板温度を150～200℃の

範囲内あるいは250～275℃の範囲内とすることにより、発光輝度の向上と、Mg Sの晶出量の低減と、発光層の発光波長の短波長化との3者を実現できるとともに、Mg Sの異常成長点個数を低減できる。

【0066】さらに、Mn濃度を0.1～0.2at%の範囲内とし、かつ、蒸着基板温度を150～200℃の範囲内あるいは250～275℃の範囲内とすることにより、発光輝度を向上でき、かつ、Mg Sの異常成長点個数を低減できる。

【0067】その上、Mg組成比Xを0.1～0.32の範囲内とし、Mn濃度を0.1～0.2at%の範囲内とし、かつ、蒸着基板温度を150～200℃の範囲内あるいは250～275℃の範囲内とすることにより、Mg Sの晶出量の低減と、発光層の発光波長の短波長化との両者を実現できるとともに、発光輝度をより一層向上させることができ、かつ、Mg Sの異常成長点個数を低減できる。

【0068】以上のように、発光層4の成膜条件とその成膜に用いるZn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn Sペレットの組成とを前記のように最適化することで、高輝度で、かつ、画素破壊が少なく、安定で信頼性の高い薄膜EL素子10が得られる。

【0069】〔実施の形態2〕本発明の他の実施形態について図7および図8に基づいて説明すれば、以下の通りである。なお、説明の便宜上、前記実施の形態1にて示した各部材と同一の機能を有する部材には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。

【0070】Zn<sub>1</sub>-X Mg<sub>X</sub> S : Mn S発光層には、前述のMg Sの晶出による異常成長点の発生の他に、もう一つ問題点がある。それは、従来のZn S : Mn S発光

層を有する薄膜EL素子に比べて発光開始電圧が高いことである。これは、母材の $ZnI-XMgXS$ のバンドギャップが高いことに加えて、異常成長点の発生を抑えるために蒸着基板温度 $150^{\circ}C$ と比較的低温で成膜されているため、発光層の結晶性があまり良くないためである。

【0071】図7に示すように、本実施の形態の薄膜EL素子20では、この問題を解決するために、実施の形態1の薄膜EL素子10における単層の発光層に代えて、 $ZnI-XMgXS:MnS$ からなる発光層7bの下部に $ZnS$ あるいは $ZnS:MnS$ からなる下地層7aを設けた2層構造の厚さ $700nm$ の積層発光層7を備えており、他の構成は薄膜EL素子10と同じである。

【0072】なお、薄膜EL素子20では、下地層7aが $ZnS:MnS$ からなる場合には、下地層7aも発光することになる。また、下地層7aの発光中心として、 $MnS$ に代えて、 $Mn$ 単体、あるいは $MnF_2$ 等の $Mn$ 化合物を用いてもよい。

【0073】次に、薄膜EL素子20の製造方法について説明する。まず、実施の形態1の薄膜EL素子10の製造方法と同様にして、ガラス基板1上に背面電極層2、および第1絶縁層3を順に形成する。

【0074】次に、EB蒸着法を用いて、基板（ガラス基板1、背面電極層2、および第1絶縁層3）を $225^{\circ}C$ に加熱しながら、 $ZnS:MnS$ ペレットあるいは $ZnS$ を基板上、即ち、第1絶縁層3上に蒸着させ、所定の厚さに下地層7aを成膜する。

【0075】なお、 $ZnS:MnS$ ペレットは、 $ZnS$ に $MnS$ を $Mn$ 濃度が0.15at%となるように添加し、硫化水素中、 $1000^{\circ}C$ で仮焼成を行った後、仮焼成した混合物をペレット形状に加圧成形し、硫化水素中、 $1050^{\circ}C$ で1時間かけて本焼結させることにより得られる。

【0076】さらに、EB蒸着法を用いて、基板（ガラス基板1、背面電極層2、第1絶縁層3、および下地層7a）を所定の温度に加熱しながら、 $ZnI-XMgXS:MnS$ ペレットを基板上、即ち、下地層7a上に蒸着させ、所定の厚さに発光層7bを成膜する。

【0077】なお、発光層7bの成膜に用いる $ZnI-XMgXS:MnS$ ペレットは、実施の形態1の薄膜EL素子10の発光層4の成膜に用いた $ZnI-XMgXS:MnS$ ペレットと全く同様の方法で調製すればよい。また、 $ZnI-XMgXS:MnS$ ペレットの蒸着時の基板温度についても、実施の形態1の製造方法と同様にすればよい。

【0078】最後に、実施の形態1の薄膜EL素子10の製造方法と同様にして、第2絶縁層5を形成した後、第2絶縁層5とともに積層発光層7を真空中 $630^{\circ}C$ で1時間アニールし、次いで、透明電極層6を順に形成する。これにより、薄膜EL素子20が得られる。

【0079】薄膜EL素子20では、下地層7aを設けたことにより、発光開始電圧が低く抑えられる。これは、次の理由による。即ち、下地層7aは、 $ZnS$ または $ZnS:MnS$ からなり、 $MgS$ が分離品出するという問題が根本的に存在しないので、最も $ZnS$ 結晶が育ち易い蒸着基板温度 $225^{\circ}C$ の条件で蒸着を行うことができる。このため、下地層7aは、膜厚が薄くても、結晶性の良い膜とすることができる。

【0080】また、その結晶性の良い $ZnS$ 結晶の表面には、単一の $\beta-ZnS(111)$ 配向面が規則正しく並ぶ。このため、下地層7a上に $ZnI-XMgXS:MnS$ ペレットを蒸着させると、基板（ガラス基板1、背面電極層2、および第1絶縁層3）上に直接 $ZnI-XMgXS:MnS$ ペレットを蒸着させるより遥かに $ZnI-XMgXS:MnS$ 結晶が育ち易く、結晶性の良い膜が得られる。

【0081】その結果、 $ZnS:MnS$ からなる下地層7a（以下、 $ZnS:MnS$ 下地層7aと記す）の膜厚とその上部に形成された発光層7bの膜厚との合計を $700nm$ に固定したまま、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚を変えると、図8に示すように、薄膜EL素子20の発光開始電圧は、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚の増大に伴って減少する。

【0082】即ち、図8より、まず、 $ZnS:MnS$ 下地層7aがある薄膜EL素子20と $ZnS:MnS$ 下地層7aがない薄膜EL素子10との間で発光開始電圧に大きな差があり、 $ZnS:MnS$ 下地層7aを発光層7bの下に挿入することによって、薄膜EL素子の発光開始電圧が大きく低下していることが分かる。

【0083】例えば、 $100nm$ 厚の $ZnS:MnS$ 下地層7aを設けることによって、薄膜EL素子20の発光開始電圧は、 $ZnS:MnS$ 下地層7aのない場合の $220V$ から $25V$ 低下し、 $195V$ となった。また、 $200nm$ 厚の $ZnS:MnS$ 下地層7aを設けることによって、発光開始電圧は、 $ZnS:MnS$ 下地層7aのない場合の $220V$ から $35V$ 低下し、 $185V$ となった。また、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚が $200nm$ を越えても、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚が増加するにつれて発光開始電圧は低下していく。

【0084】このように、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚が増加するにつれて発光開始電圧は低下していく。従って、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚は、 $100nm$ 以上であればよいが、できるだけ厚い方が望ましい。

【0085】しかしながら、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚が $200nm$ より厚いと、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの発光によって積層発光層7全体の発光波長が長波長化され、発光層7bを用いる目的である薄膜EL素子20の発光波長の短波長化効果が薄れる。このため、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚は、 $200nm$ 以下である方がよい。従って、 $ZnS:MnS$ 下地層7aの膜厚

は、100～200nmの範囲内であることが望ましい。

【0086】なお、実施の形態1および2に記載の薄膜EL素子10・20は、平面薄型ディスプレイの1つである薄膜EL表示パネルに応用可能である。即ち、例えば、薄膜EL素子10または20に対し、透明電極層6の表面における背面電極層2の各帯状電極と透明電極層6の各帯状電極との交点に、赤色および緑色のフィルタをマトリックス状に設けることにより、赤および緑の二色表示マルチカラー薄膜EL表示パネルとすることができる。

【0087】

【発明の効果】本発明の請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、 $Zn_{1-X}MgXS:Mn$ （またはMn化合物）ペレットを基板上に蒸着させることにより発光層を形成する方法において、上記ペレット中のMn濃度が0.1～0.2at%の範囲内である方法である。これにより、高輝度の $Zn_{1-X}MgXS:Mn$ （またはMn化合物）発光層を備える薄膜EL素子を得ることができるという効果を奏する。

【0088】本発明の請求項2記載の薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記基板を150～200℃の範囲内または250～275℃の範囲内の温度に加熱しながら上記ペレットの蒸着を行う方法である。これにより、発光層成膜後における $Zn_{1-X}MgXS:Mn$ 薄膜の部分的な剝離を防止しながら、MgSの晶出により生じる異常成長点の個数を低減することができるという効果を奏する。

【0089】本発明の請求項3記載の薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、請求項1または2に記載の薄膜EL素子の製造方法において、ZnSからなる下地層、または、ZnSにMnまたはMn化合物を添加してなる下地層を上記基板上に形成した後、該下地層上に上記ペレットを蒸着させる方法である。これにより、上記薄膜EL素子の発光開始電圧を低減できるという効果を奏する。

【0090】請求項4記載の発明の薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、請求項3記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記下地層の厚みが100～200nmの範囲内である方法である。これにより、薄膜EL素子の発光波長の長波長化を抑制しながら、発光開始電圧をより一層低減できるという効果を奏する。

【0091】本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、

以上のように、 $Zn_{1-X}MgXS:Mn$ （またはMn化合物）ペレットを基板上に蒸着させることにより発光層を形成する方法において、上記ペレットの組成におけるXの値が0.1～0.32の範囲内である方法である。これにより、ZnS:Mn（またはMn化合物）より十分に短い発光波長を有し、かつ、MgSの晶出が抑制された高輝度の $Zn_{1-X}MgXS:Mn$ （またはMn化合物）発光層を備える薄膜EL素子を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる薄膜EL素子の実施の一形態を示す断面図である。

【図2】ソースペレットのMg組成比Xの変化に伴う上記薄膜EL素子のピーク波長の変化を示すグラフである。

【図3】ソースペレットのMg組成比Xの変化に伴う上記薄膜EL素子の発光輝度の変化を示すグラフである。

【図4】ソースペレット中のMn濃度の変化に伴う上記薄膜EL素子の発光輝度の変化を示すグラフである。

【図5】ソースペレットの蒸着時の基板温度の変化に伴う上記薄膜EL素子における発光層の結晶状態の変化を示すグラフであり、(a)は、異常成長点個数の変化を示すグラフ、(b)はX線回折強度の変化を示すグラフである。

【図6】ソースペレットの蒸着時の基板温度の変化に伴う上記薄膜EL素子中の各構成元素量の変化を示すグラフである。

【図7】本発明にかかる薄膜EL素子の他の実施形態を示す断面図である。

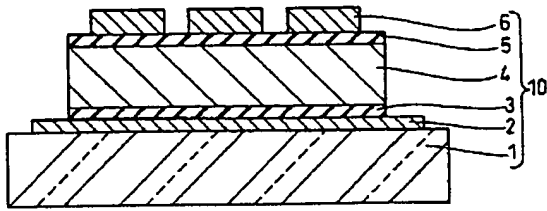
【図8】上記他の実施の形態にかかる薄膜EL素子における、ZnS:MnS下地層の膜厚の変化に伴う発光開始電圧の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

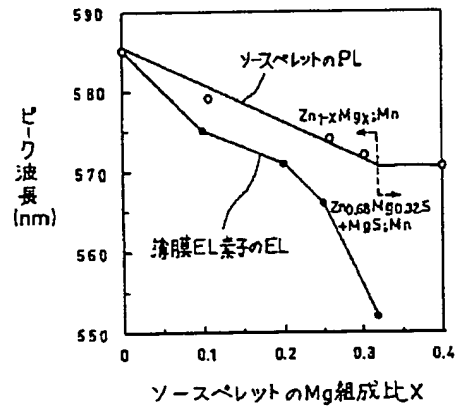
- 1 ガラス基板
- 2 背面電極層
- 3 第一絶縁層
- 4 発光層
- 5 第二絶縁層
- 6 透明電極層
- 7 積層発光層
- 7a 下地層
- 7b 発光層
- 10 薄膜EL素子
- 20 薄膜EL素子



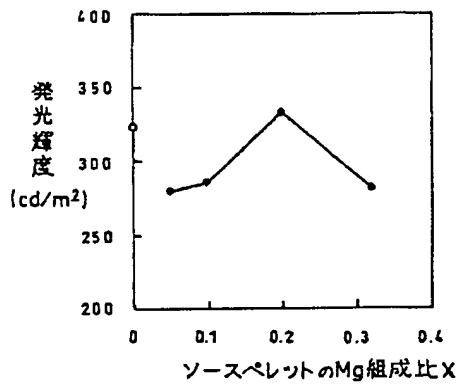
【図1】



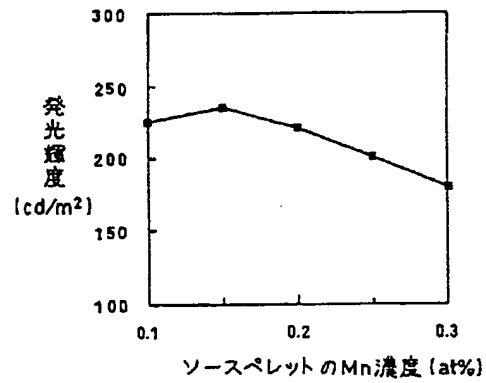
【図2】



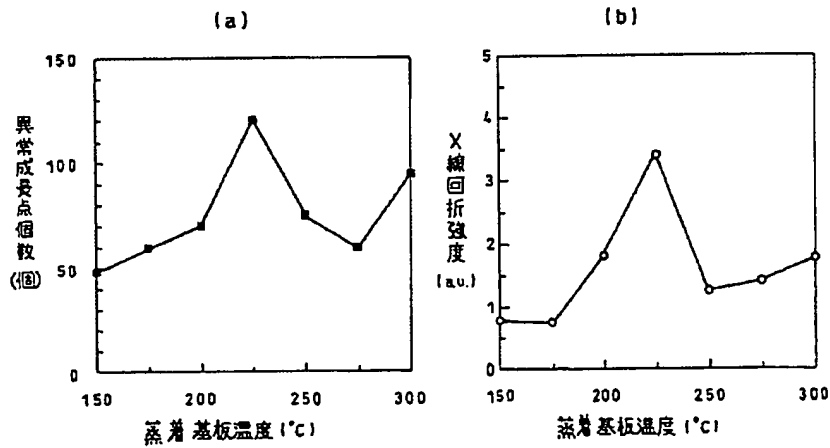
【図3】



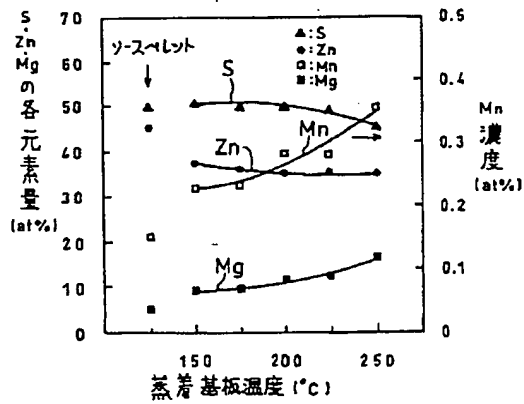
【図4】



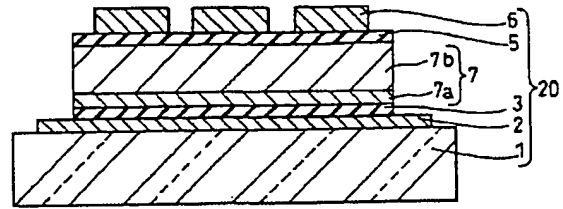
【図5】



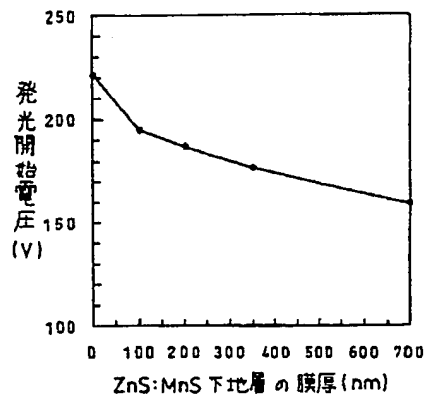
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 梶野 仁  
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
株式会社総合研究所内

(72)発明者 八島 勇  
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
株式会社総合研究所内

(43) Publication Date: March 30, 1999

(51) Int.Cl. <sup>o</sup>	Identification Symbol	F I
H 05 B 33/14		H 05 B 33/14
C 09 K 11/56		C 09 K 11/56
C 23 C 14/06		C 23 C 14/06
H 05 B 33/10		H 05 B 33/10
		K

Request for Examination: Examination not requested Number of Claims: 4 OL (10 pages total)

(21) Application Number	TOKUGANHEI 9-244359	(71) Applicant	000005049 Sharp Co., Ltd. 22-22 Nagaike-cho Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka
(22) Application Date	September 9, 1997	(71) Applicant	000006183 Mitsui Metal Mining Co., Ltd. (Mitsui Kinzoku Kogyo K.K.) 1-11-1 Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo
		(72) Inventor:	Mikihiro Noma c/o Sharp Co., Ltd. 22-22 Nagaike-cho Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka
		(72) Inventor:	Koichi Tanaka c/o Sharp Co., Ltd. 22-22 Nagaike-cho Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka
		(74) Attorney:	Patent attorney Kenzo Hara
			Continued on last page

(54)

[Name of invention] Manufacturing method of the thin film EL element.

(57)

[Summary]

[Subject]

It is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel, which shall have an emission layer that either Mn or Mn compound is added for emission to the main body, which is composed of  $Zn1 - X Mg X S$  ( $0 < X < 1$ ), and it is to provide the manufacturing method of the thin film EL panel, which can actualize shortening wavelength of the emission wavelength, and can decrease the producing amount of MgS crystal within the emission layer, and can improve the emission luminance.

[How to solve the problem]

By performing a deposition technique using the pellet of Mn density of within 0.1 to 0.2 at% which Mn S is added to the  $Zn1 - X Mg X S$  onto the substrate, the emission layer 4 of the thin film EL panel 10 shall be created. Or by performing a deposition technique using the pellet which Mn S is added to the  $Zn1 - X Mg X S$  which the range of X is within 0.1 to 0.32 onto the substrate, the emission layer 4 of the thin film EL panel shall be created.

[Range of the patent claim]

[Claim 1]

It is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel which shall have an emission layer that either Mn or Mn compound is added for emission to the main body which is composed of  $Zn1 - X Mg X S$  ( $0 < X < 1$ ), and makes an emission layer by performing a deposition technique using the pellet on the substrate, and the Mn density of such pellet is within 0.1 to 0.2 at%.

[Claim 2]

It is a manufacturing method of the thin film EL element which is stated in Claim 1 that has a feature of performing a deposition technique using the abovementioned pellet by heating the abovementioned substrate to the temperature between the range of 250 to 275 °C or 150 to 200 °C.

[Claim 3]

It is a manufacturing method of the thin film EL element which is stated in Claim 1 and Claim 2 that has a feature of performing a deposition technique using the abovementioned pellet on the bottom layer, after forming a such bottom layer which is composed of ZnS, and Mn or Mn compound is added to the ZnS on the abovementioned substrate.

[Claim 4]

It is a manufacturing method of the thin film EL element which is mentioned in Claim 3 that has a feature of having the thickness of the abovementioned bottom layer within 100 to 200nm.

[Detailed explanations of the invention]

[0001]

[Technical field, which the invention is belonging]

This invention is concerning the manufacturing method of the thin film EL element which is used as a flat thin style display.

[0002]

In recent years, with the arrival of the information-oriented industry, the demand of the flat thin style display (flat panel display) is getting higher. Because the thin film EL (EL: Electro Luminescent) panel has a long life, it receives attention especially for the FA (Factory automation) display.

[0003]

Recently, as mentioned in Item 3 of the JITSUKAIHEI 1-13548 patent report and TOKUKAIHEI 5- 94879 patent report, development of such filter spectroscopic filter style color thin film EL panel, which the red and green emission colors are spectroscopically obtained by

making the single yellow orange light, which is emitted from the emission layer which is composed of the mixture of Mn added ZnS, to go through the color filter has enthusiastically been tried.

[0004]

However, because it is structured to make a spectroscopic style of the yellow orange emission light from the ZnS :Mn layer of the thin film EL panel though the color filter, compared to the amount of red light, the amount of green light is less. Therefore, the balance of the color is not good and the high display quality shall not be secured.

[0005]

In order to solve the problem, an emission layer, which is a mixture of Mn added  $Zn1 - X MgX S$  (hereinafter referred to as  $Zn1 - X MgX S : Mn$ ) for the emission layer which shall have more green emission than the yellow orange light to emit yellow green light, shall be developed. Also, a filter spectroscopic style color thin film EL panel is developed, and the abovementioned thin film EL panel shall have a good color balance between the red light and green light and obtains the high display quality.

[0006]

For example, in the TOKUKAIHEI 8-31571 patent report, shows such a forming method of  $Zn Mg S : Mn$  emission layer, which the electron beam deposition is performed at the substrate temperature of 200 °C using the pellet which is created by the mixture of molar ratio 1: 1 between the Zn S : Mn powder and MgS.

[0007]

Also, in the TOKUKAIHEI 9-134783 patent report, such a forming method of  $Zn 0.75 Mg 0.25 S : Mn$  emission layer, which the electron beam deposition is performed after creating  $Zn 0.75 Mg 0.25 S : Mn$  is created from baking after applying pressure forming method by mixing Zn S 75 mol % and Mg S 25 mol % which 0.35 atm% of Mn is added, is described.

[0008]

Further, in SID Int. Symp., Digest of Technical Papers, 1997, pp. 883 to 886 shows the peak wavelength of the thin film and source (PL) when its composition ratio X of Mg in the  $Zn 1 - X Mg X S : Mn$  changes to 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.32 and 0.4.

[0009]

[Subject, which this invention is going to solve]

However, there are still many unknown parts of this emission layer material of the  $Zn 1 - X Mg X S : Mn$ , and it is not clear what are the best composition and

forming conditions. Therefore, it was not possible to use this emission layer material at its best.

[0010]

Because  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  emission layer material is used, depending on the composition of the emission layer material,  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S}$ , which is the main material, may create a partial separation, and produces the crystal as  $\text{MgS}$  into the emission layer. This  $\text{MgS}$  is very weak against water, and when the wet etching of forming the electrode pattern of the thin film EL panel is performed, it is readily soluble in acid. Therefore, producing  $\text{MgS}$  might mean making a hole into the emission layer or creating pixel destruction easily by the applied voltage when driving the thin film EL panel. Therefore, it is necessary to reduce the producing amount of  $\text{MgS}$ .

[0011]

Further, high luminance is required for the  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  emission layer. And, shorter wavelength of the emission wavelength against  $\text{ZnS} : \text{Mn}$  emission layer which is the main purpose to use  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  as the material of an emission layer, are required for the  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  emission layer.

[0012]

This invention is made in order to solve such problems as mentioned above, that is the main purpose is to provide the manufacturing method of the thin film EL element which improves emission luminance by the manufacturing method of such thin film EL element which shall have an emission layer of  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$ .

[0013]

Also, the second purpose of the invention is to provide the manufacturing method of the thin film EL element which shall have a decreased number of the abnormal growing point that shall occur from producing  $\text{MgS}$  crystal concerning each of the abovementioned manufacturing method. Further, the third purpose of the invention is to provide the manufacturing method of the thin film EL element which shall have a low voltage when starting emission concerning each of the abovementioned manufacturing methods.

[0014]

Also, concerning the manufacturing method of the thin film EL element, which shall have the  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  emission layer, and is to provide the manufacturing method of the thin film EL panel which can actualize shortening wavelengths of the emission wavelength, and can decrease producing amount of  $\text{MgS}$  crystal within the emission layer, can improve the emission luminance.

[0015]

[The method of how to solve the problem]

The inventors of this patent have considered the composition of  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  (or Mn compound) pellet, which is used for the forming of the said emission layer and the forming condition of the  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  (or Mn compound) emission layer in order to solve the problem mentioned above, and the invention has been completed by finding the fact that by making the Mn density which is in the abovementioned pellet within 0.1 to 0.2 at%, high luminance a thin film EL element can be obtained.

[0016]

Therefore, the manufacturing method of the thin film EL element, which is mentioned in Claim 1, is made in order to accomplish the abovementioned main purpose that is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel, which shall have an emission layer that either Mn or Mn compound is added for emission for the main body, which is composed of  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S}$  ( $0 < X < 1$ ), and makes the emission layer by performing a deposition technique using the pellet on the substrate, and the Mn density of such pellet is within 0.1 to 0.2 at%.

[0017]

Following the above method, such emission layer shall be formed by performing a deposition technique using the pellet of Mn density within 0.1 to 0.2 at% and composed of  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S}$  ( $0 < X < 1$ ) which either Mn or Mn compound is added, it is possible to produce the thin film EL element which shall have a high luminance emission layer of  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  (or Mn compound).

[0018]

The manufacturing method of the thin film EL element, which is mentioned in Claim 2, is made in order to accomplish the abovementioned, the second purpose that is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel which is mentioned in Claim 1 that has a feature of performing a deposition technique using the abovementioned pellet by heating the abovementioned substrate to the temperature between the range of 250 to 275 °C or 150 to 200 °C.

[0019]

Following the above method, it can prevent a chipping or pixel destruction of the emission layer, and decrease the number of abnormal growing points which shall occur from producing the  $\text{MgS}$  crystal due to the deposition of the  $\text{Zn } 1 - \text{X Mg X S} : \text{Mn}$  (or Mn compound) pellet which shall be performed at the substrate temperature of over 275 °C and between 200 °C to 250 °C which makes well-oriented ability strong.

[0020]

Also, following the abovementioned method, by making the deposition substrate temperature more than 150 °C, it prevents peeling, etc. of a part of the Zn 1 – X Mg X S : Mn thin film after the forming of the emission layer.

[0021]

The manufacturing method of the thin film EL element which is mentioned in Claim 3 is made in order to accomplish the abovementioned third purpose that is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel which is mentioned in Claim 1 and 2 that has a feature of performing a deposition technique using the abovementioned pellet on the bottom layer, after forming such a bottom layer which is composed of ZnS, and Mn or Mn compound is added to the ZnS on the abovementioned substrate.

[0022]

Following the abovementioned method, the bottom layer doesn't have Mg, and there is no inferiority of crystallinity from producing the MgS crystal, and it is easy to create a thin film which shall have good crystallinity. And if the Zn 1 – X Mg X S : Mn (or Mn compound) emission layer shall be formed on the bottom layer, which shall have good crystallinity, then because the surface of the bottom layer is well-oriented and well-regulated, it can create the Zn 1 – X Mg X S with good conditions. As a result, the emission starting voltage of the thin film EL element shall decrease. Therefore, the voltage which is required for the driving of the thin film EL element shall decrease.

[0023]

The manufacturing method of the thin film EL element, which is mentioned in Claim 4 is made in order to accomplish the abovementioned third purpose that is concerning the manufacturing method of the thin film EL element which is mentioned in Claim 3 that has a feature of having the thickness of the abovementioned bottom layer within 100 to 200nm.

[0024]

Following above method, by making the thickness of the abovementioned bottom layer more than 100nm, such emission starting voltage of the thin film EL element shall decrease sufficiently. Also, by making the thickness of the abovementioned bottom layer less than 200nm, it shall prevent the wavelength of the thin film EL element to become longer.

[0025]

Also, the inventors of this invention found a way to obtain the high luminance thin film EL element as well as to prevent producing MgS crystal by shortening the

emission wavelength of the emission layer sufficiently by setting the composition ratio X of the Mg of the abovementioned pellet to between 0.1 and 0.32.

[0026]

Therefore, the other manufacturing method of the thin film EL element shall, in order to accomplish the abovementioned fourth purpose, have the X value of the composition of the abovementioned pellet within the range of 0.1 to 0.32, forming an emission layer by performing the deposition technique using the pellet which shall have the main material with the Zn 1 – X Mg X S : Mn with Mn or Mn compound added.

[0027]

Following the abovementioned method, it shall be obtained to create the thin film EL element which shall have high luminance Zn 1 – X Mg X S : Mn (or Mn compound) by forming the emission layer by performing the deposition technique using the pellet of X value within 0.1 to 0.32 which is composed by the Zn 1 – X Mg X S : Mn with Mn or Mn compound added.

[0028]

Also, following the abovementioned method, because the value of X is set more than 0.1 which shall have sufficient amount of Mg, it is possible to obtain the thin film EL element which shall have a Zn 1 – X Mg X S : Mn (or Mn compound) emission layer which shall have much shorter wavelength than ZnS: Mn (or Mn compound).

[0029]

Further, by the above method, because the X value is less than 0.32 which is the limit of solid solution of the MgS, such thin film EL element which shall have a Zn 1 – X Mg X S : Mn (or Mn compound) emission layer that controls producing MgS crystal which may cause the lack or pixel destruction in the emission layer.

[0030]

[Implementation method of the invention]

[Implementation method 1]

The explanation of the implementation example of the invention following Figure 1 to Figure 6 shall be as follows.

[0031]

The rear electrode 2 of the thickness of 200nm, which is made of Mo on the glass substrate 1 as shown in the figures, is formed in the thin film EL element of this implementation. Also, there are 4 layers which are placed in sequence, that are the first insulation layer 3 which shall have the thickness of 200 nm which is made of Si O<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> which is laminated by the Si O<sub>2</sub> film and Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> film, the emission layer 4, which

shall have the thickness of 700 nm that is composed of Zn 1 – X Mg X S : Mn, the second insulation layer 5, which shall have the thickness of 200 nm that is made of Si O<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> film, and the transparent electrode layer 6 which shall have the thickness of 200nm which is made of ITO (Indium Tin Oxide) on the rear electrode layer 2.

[0032]

The rear electrode layer 2 and the transparent electrode layer 6 shall be formed with a band style electrode pattern which is made by plural band style (striped shape) electrodes, and each band style electrode of the rear electrode layer 2 and each band style electrode of the transparent electrode 6 shall expand to the direction of straight crossing each other.

[0033]

This implementation example uses MnS as the emitting device of the emission layer 4, however, a single Mn or Mn F<sub>2</sub>, etc. Mn compound shall be used instead. Also, for the insulation layers 3 and 5, such insulation film of Ta<sub>2</sub> O<sub>5</sub> film or Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, etc. instead of the Si O<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> film shall be used. Also, for the rear electrode layer 2, instead of Mo, Ta and W, etc. of a kind of metal can be used. Further, for the transparent electrode layer 6, instead of the ITO, such transparent electrode of Ga added ZnO or Al added ZnO shall be used.

[0034]

The thin film EL element 10 of this implementation example of the invention shall have a so-called turning over structure which shall emit the yellow light to the opposite side of the glass substrate 1, after producing the yellow light from the emission layer 4 by applying the bipolarity pulse voltage (A.C. voltage) of approximately 200 V which is the designated frequency between the rear electrode layer 2 and the transparent electrode layer 6 to drive this.

[0035]

The thin film EL element 10 shall become a conduction electron (free electron), which the electron in the emission layer 4 shall be excited by the conduction band from the electric field, after creating the electric field between the two electrode 2 and 6 by applying voltage between the rear electrode layer 2 and the transparent electrode layer 6, and then accelerating by the electric field, this electron shall have sufficient energy. And, Mn shall be excited colliding by the electron, and when such excited Mn is getting back to the ground state, it shall emit the yellow light.

[0036]

Next, the manufacturing method of the thin film EL element 10 shall be explained. Firstly, Mo thin film

layer of the thickness 200nm shall be created on the glass substrate 1 by a thin film forming method such as the sputtering technique or the electron beam deposition technique (hereinafter referred to as EB deposition), and the electric pattern shall be created by the wet etching, then the rear electrode 2 shall be created. Next, Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> / Si O<sub>2</sub> film of thickness 200nm by a thin film forming method such as the sputtering technique or EB deposition shall be created, and then the first insulation layer 3 shall be created.

[0037]

Performing the EB deposition, heating up the substrate (glass substrate 1, rear electrode layer 2 and the first insulation layer 3, placing the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet to the substrate at the designated temperature (for example, 150 °C) the emission layer 4 of 700nm of the film thickness shall be created on the first insulation layer 3.

[0038]

The Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet (hereinafter referred to as a source pellet) for the EB deposition of forming the emission layer 4 shall be adjusted as below. Firstly, ZnS and MgS shall be mixed well at the rate of 1 – X : X which actualizes the required composition ratio X (for example X = 0.2) for the source pellet, and Mn shall be added to make the Mn density in the source pellet to become the designated value (for example, 0.15 at%), and a temporary bake at 1000 °C in the hydrogen sulfate is performed. After that, such mixture, which is temporarily baked, shall be pressure molded to make it into a pellet shape, then bake at 1050 °C for one hour. By doing this, the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet shall be obtained.

[0039]

The Si O<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub> N<sub>4</sub> film 200 nm thick shall be created by a thin film forming method such as the sputtering technique or the EB deposition technique, and then the second insulation layer shall be created. After that, the emission layer 4 shall be annealed at 630 °C in a vacuum atmosphere for one hour. Then ITO film shall be created by a thin film forming method such as the sputtering technique or the EB deposition technique, then the electrode pattern shall be created by the dry etching method, and the transparent electrode layer 6 shall be created. This shall obtain the thin film EL element 10.

[0040]

Regarding the abovementioned manufacturing method, the changes of the peak wavelength of the EL spectrum of the thin film EL element, and the photo luminescence (hereinafter referred to as PL) spectrum of the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet when changing

only Mg composition ratio X in the source pellet, shall be shown in Figure 2. In the figure, the Mn density of the source pellet is made to 0.15 at% and the substrate temperature when performing the electron beam deposition (here in after referred to as deposition substrate temperature) is to be 150 °C.

[0041]

From Figure 2, the PL spectrum of the Zn 1 - X Mg X S : Mn pellet shall have a tendency to shorten the wavelength together with the increase of X when  $X \leq 0.32$ , however, it shall not change when  $X > 0.32$ .

[0042]

This shows the limit of solid solution of MgS, in other words, the limit to be able to create crystal (liquid crystal) evenly by solid solution of MgS into ZnS is  $X = 0.32$  concerning the Zn 1 - X Mg X S : MnS pellet. Therefore, the Zn 1 - X Mg X S : MnS pellet shall be composed of 100% pure Zn 1 - X Mg X S : MnS when  $X \leq 0.32$ , but when  $X > 0.32$ , MgS : Mn shall be separated from the Zn 0.68 Mg 0.32 S : MnS.

[0043]

The limit of the solid solution of MgS is  $X = 0.32$  concerning the Zn 1 - X Mg X S : MnS pellet is also confirmed by the X-ray diffraction measurement. Therefore, by the X-ray diffraction measurement of the Zn 1 - X Mg X S : MnS pellet, when  $X \leq 0.32$ , only the diffraction peak of the Zn 1 - X Mg X S : MnS shall be measured, however, when  $X > 0.32$ , the diffraction peak of the Zn 0.68 Mg 0.32 S : MnS and the diffraction peak of MgS : MnS shall be measured.

[0044]

Therefore, the Zn 1 - X Mg X S : MnS pellet of when  $X > 0.32$  shall have a separated MgS crystal, and when performing the deposition of the said pellet in order to form the emission layer 4, the MgS crystal shall be producing into the thin film which the deposition is performed. Because of this, it is not possible to obtain such emission layer 4 which is composed of pure Zn 1 - X Mg X S : MnS. Therefore, the upper limit of X which shall obtain the yellow emission layer 4 that is composed of pure Zn 1 - X Mg X S : MnS shall be 0.32.

[0045]

Also, the EL spectrum of the thin film EL element is as shown in Figure 2, when using Zn 1 - X Mg X S : MnS pellet of  $0.1 \leq X \leq 0.32$ , the peak wavelength shall be 575 nm to 552 nm which accomplishes the most important purpose of using this emission layer material that is to shorten the wavelength of the emission wavelength sufficiently. Therefore, the range of X shall be 0.1 to 0.32.

[0046]

Further, regarding the abovementioned manufacturing method, the emission luminance characteristics of the thin film EL element 10, of when the Mn density of the source pellet is 0.15 at%, deposition substrate temperature is 150 °C and the Mg composition ratio X of the source pellet is changed, is shown in Figure 3.

[0047]

As shown in the result in Figure 3, when  $X = 0.2$ , the highest emission luminance of 333 cd/m<sup>2</sup> which is the same as the emission luminance of the existing ZnS : MnS thin film EL element ( $X = 0$ ) shall be obtained. Also, when  $X = 2$ , as it is seen in the said Figure 2, the EL peak wavelength is 571 nm, which is shorter by approximately 15 nm compared to the existing ZnS : MnS thin film EL element of 585 nm, and sufficient shortening of the wavelength shall be accomplished.

[0048]

Because of this, when considering both emission wavelength and emission luminance of the thin film EL element, X shall preferably be within the range of 0.15 to 0.25, and the most suitable number shall be 0.2.

[0049]

Next, according to the abovementioned manufacturing method, the emission luminance characteristics of the thin film EL element 10 when Mg composition ratio X in the source pellet is fixed to be 0.1 and the deposition substrate temperature is to be 150 °C, and only the Mn density of the source pellet ( hereinafter referred to as Mn density) shall change, the result is shown in Figure 4.

[0050]

As it is obvious from the result, when the Mn density is within the range of 0.1 to 0.2 at%, high emission luminance shall be obtained, and when Mn density is 0.15 at%, the best emission luminance shall be obtained. Therefore, Mn density shall preferably be within the range of 0.1 to 0.2 at%, more preferable within 0.12 to 0.18 at%, and the most preferable at 0.15 at%.

[0051]

In the emission layer 4, depending on the deposition condition of the Zn 1 - X Mg X S : MnS, it separates into Zn 1 - X Mg X and MgS which produces MgS crystal, and the produced MgS crystal may create an abnormal growing point of the projection which the height is 50 to 500 nm. This abnormal growing point shall be the cause of the pixel destruction which makes the thin film EL element unstable, and it is necessary to prevent such occurrence.



[0052]

According to the abovementioned manufacturing method, using the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet of the Mn density of 0.15 at%, Mg composition ratio X of 0.25, and performing the deposition of such pellet by changing the deposition substrate temperature, the emission layer 4 is created from it, and the number of concave and convex surfaces of such emission layer 4 is measured by the surface roughness tester, and the result is shown in Figure 5 (a). This number of the concave and convex surfaces shall be the number of the abnormal growing points of MgS which shall have a projection shape.

[0053]

From the result of Figure 5 (a), by performing the deposition of the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet, the deposition substrate temperature shall either be the range of less than 200 °C or 250 to 275 °C, and it is able to decrease the number of such abnormal growing points of MgS.

[0054]

Concerning Figure 5 (b), regarding the abovementioned manufacturing method, using the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet of the Mn density of 0.15 at%, Mg composition ratio X of 0.25, and performing the deposition of such pellet by changing the deposition substrate temperature and such emission layer created from it, the total X-ray diffraction intensity of MgS, which means the total value (a.u.) between the X-ray diffraction intensity of the MgS (200) surface and X-ray diffraction intensity of the MgS (220), is shown there.

[0055]

From the result, when the deposition substrate temperature becomes out of the range of less than 200 °C and 250 to 275 °C, well-oriented intensity of the MgS shall be stronger. The strong X-ray diffraction intensity shall equal the strong tendency of crystallization of MgS, and it is understood that when the deposition substrate temperature becomes out of the range of less than 200 °C and 250 to 275 °C, a separation and production of MgS shall be processed. Therefore, the deposition substrate temperature shall preferably be either within the range of less than 200 °C or within the range of 250 to 275 °C.

[0056]

Also, when the deposition substrate temperature is less than 150 °C, the pasting ability of the Zn 1 – X Mg X S : MnS thin film against the substrate is weak, and after forming the emission layer 4, Zn 1 – X Mg X S : MnS thin film may be peeled partly, and therefore, the

deposition substrate temperature shall preferably be more than 150 °C.

[0057]

The composition analysis result by analyzing phosphor X-ray analysis of the emission layer 4 which is formed with a different deposition substrate temperature using the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet which the Mg composition ratio X is 0.1 and the Mn density is 0.15 at% is shown in Figure 6. Further, Figure 6 also shows the composition analysis result of another Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet which is used to compare the result.

[0058]

From the result of Figure 6, the composition of the emission layer 4 is when the deposition substrate temperature is low, and it is close to the composition of the source pellet, however, the higher the temperature becomes, Zn and S are decreasing and Mg and Mn is increasing, which shall have a big gap from the composition of the source pellet. Therefore, if the deposition substrate temperature is more than 225 °C which may lose the S that lowers the long-term stability of the thin film EL element 100, or because the composition between the source pellet and the emission layer 4 shall slide by a large amount which makes it difficult to control the composition ratio of the emission layer 4 by adjusting the composition ratio of the source pellet.

[0059]

The number of pixel destructions of thin film EL element 10 which is formed with a different temperature using the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet which the Mg composition ratio X is 0.2 and the Mn density is 0.15 at% shall be shown in Table 1.

[0060]

[Table 1]

Deposition substrate temperature (°C)	Number of pixel destruction (point / 1000 pixel)
150	8
225	110
300	223

[0061]

From the result of Table 1, by forming the emission layer using the most suitable forming condition of the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet, which means to have Mg composition ratio X 0.2, the Mn density 0.15 at% and deposition substrate temperature 150 °C, as shown in Table 1, the thin film EL element 10 is stable and pixel destruction shall not easily occur. When the deposition substrate temperature increases from 150 °C,

the number of the pixel destructions decreases remarkably.

[0062]

Therefore, the source pellet shall preferably be as low as possible due to the composition sliding between the source pellet and the emission layer 4, and the number pixel destructions of the thin film EL element 10. Therefore, the deposition substrate temperature, even within the abovementioned preferable range of the temperature (150 to 200 °C or 250 to 275 °C), is better to be within the range of 150 to 200 °C, and it is even better to be within the range of 150 to 175°C, and it is the best to be at 150 °C.

[0063]

The above explains about the most suitable numbers of the one value when the other 2 values are fixed within the Mg composition ratio X, the Mn density and the deposition substrate temperature of the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet, however, by making plural numbers to be the suitable numbers, it shall give even better result.

[0064]

Therefore, for example, by making the Mg composition ratio X 0.1 to 0.32 and Mn density 0.1 to 0.2 at% which actualizes both decreasing the producing amount of MgS crystal and shortening wavelength of the emission wavelength of the emission layer, the emission luminance shall improve remarkably as well.

[0065]

Also, by making the Mg composition ratio X 0.1 to 0.32 and the deposition substrate temperature 150 to 200 °C or 250 to 275 °C, which actualizes improvement of the emission luminance, the producing amount of MgS crystal and shortening wavelength of the emission wavelength of the emission layer could be decreased, as well as the number of the abnormal growing points of MgS.

[0066]

Further, by making the Mn density 0.1 to 0.2 at% and the deposition substrate temperature 150 to 200 °C or 250 to 275 °C which actualizes the improvement of the emission luminance, the number of abnormal growing points of MgS could be decreased.

[0067]

Then, when making the Mg composition ratio X 0.1 to 0.32, the deposition substrate temperature 150 to 200 °C or 250 to 275 °C and the Mn density 0.1 to 0.2 at% which actualizes improvement of the emission luminance, the producing amount of MgS crystal and shortening wavelength of the emission wavelength of

the emission layer could be decreased as well as the number of abnormal growing points of MgS.

[0068]

As stated, by making the composition of the Zn 1 – X Mg X S : MnS pellet and the forming conditions of the emission layer 4 to be the most suitable, such thin film EL element with high luminance, less pixel destruction, stability and high reliability shall be obtained.

[0069]

[Implementation example 2]

Concerning the other implementation examples of the invention, the explanations shall be made following Figure 7 and Figure 8 as follows. For convenience, the same materials as the ones in the abovementioned implementation example 1 shall be used, and same symbol and the explanations shall be left out.

[0070]

The Zn 1 – X Mg X S : MnS emission layer shall have another problem besides the abnormal growing point from the abovementioned MgS crystal producing. Compared to the existing thin film EL element which shall have the ZnS : Mn emission layer, the emission starting voltage is high.

This is because there is a higher band gap of the Zn 1 – X Mg X S of the main material, and also because the forming is performed at a relatively low temperature of the deposition substrate temperature in order to control the abnormal growing points, and therefore, the crystallization of the emission layer is not so preferable.

[0071]

As shown in Figure 7, in order to solve the problem, the thin film EL element 20 of this implementation example shall have the laminated emission layer 7 of the thickness of 700nm of the double layer structure of the bottom layer 7a which is made of ZnS or ZnS : Mn at the lower part of the emission layer 7b which is made of Zn 1 – X Mg X S : MnS instead of having a single emission layer for the thin film EL element 10 of the previous example, and other structures shall be the same as the thin film EL element 10.

[0072]

Concerning the thin film EL element 20, if the bottom layer 7a is composed of ZnS : MnS, such bottom layer 7a shall also emit. Also, for the emitting purpose, a single Mn or Mn compound such as Mn F<sub>2</sub>, etc. instead of MnS can be used.

[0073]

Next, the manufacturing method of the thin film EL element 20 shall be explained. Firstly, using the manufacturing method of the previous example 1, the

rear electrode layer 2 and the first insulation layer 3 shall be formed in sequence on the glass substrate 1.

[0074]

Next, using the EB deposition technique, heating the substrate (glass substrate 1, rear electrode layer 2, and the first insulation layer 3) up to 225 °C, then the ZnS : MnS pellet or ZnS shall be pasted on the substrate, which means to place them on the first insulation layer 3 by the deposition technique, and the bottom layer 7a is formed by the designated thickness.

[0075]

MnS shall be added to make the Mn density in the source pellet to become the 0.15 at%, and a temporary bake at 1000 °C in the hydrogen sulfate is needed. After that, such mixture, which is temporarily baked, shall be pressure molded to make it into a pellet shape, then shall be baked at 1050 °C for one hour. By doing this, the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet shall be obtained.

[0076]

Further, performing the EB deposition, heating up the substrate (glass substrate 1, rear electrode layer 2 and the first insulation layer 3, and the bottom layer 7a), placing the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet to the substrate to the designated temperature, which means to paste on the bottom layer 7a by deposition and the emission layer 7b shall be formed by the designated thickness.

[0077]

Further, the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet for creating the emission layer 7b shall be adjusted using exactly same method as the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet which is used to form the emission layer of the thin film EL element 10 of the previous example 1. Also, the deposition substrate temperature for the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet shall be the same as the manufacturing method of the previous implementation example.

[0078]

Following the method of the previous implementation example of the thin film EL element 10, after the second insulation layer 5 is formed, the laminated emission layer 7 shall be annealed at 630 °C in a vacuum atmosphere for one hour together with the second insulation layer 5, then the transparent electrode 6 shall be formed in sequence, and by doing this, the thin film EL element 20 shall be obtained.

[0079]

In the thin film EL element 20, by having the bottom layer 7a, the emission starting voltage shall be controlled to be a low voltage. The reason is as follows.

The bottom layer 7a is composed of ZnS or ZnS : MnS which means because the MgS doesn't exist, MgS crystal producing shall not occur, therefore, the deposition can be performed at the most suitable deposition substrate temperature for the ZnS crystal which is 225 °C. Because of this, even the film thickness of the bottom layer 7a is thin, and it shall be considered as an efficient film with a good crystallization.

[0080]

Also, on the surface of the ZnS crystal which shall have good crystallization, well-oriented surfaces of the single  $\beta$ -ZnS (111) are arranged in a well-regulated way. Therefore, when the Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet is pasted to the bottom layer 7a by the deposition technique which is much more efficient than having such Zn 1 – X Mg X S : Mn pellet pasted directly to the substrate (glass substrate 1, rear electrode layer 2, and the first insulation layer 3), it shall obtain a better film with good crystallization.

[0081]

As a result, leaving the total film thickness of the bottom layer 7a which is composed of ZnS : MnS (hereinafter referred to as ZnS : MnS bottom layer 7a) and the emission layer 7b which is created on top of it as 700 nm, when the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a changes, as shown in Figure 8, the emission starting voltage of the thin film EL element 20 shall decrease accordingly together with the increase of the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a.

[0082]

Therefore, from Figure 8, Firstly, there are huge differences of the emission starting voltage between the thin film EL element 20 which shall have the ZnS : MnS bottom layer 7a and the thin film EL element 10 which doesn't have the ZnS : MnS bottom layer 7a, and by inserting the ZnS : MnS bottom layer 7a under the emission layer 7b, the emission starting voltage of the thin film EL element shall become remarkably lower.

[0083]

For example by having the ZnS : MnS bottom layer 7a of 100 nm thick, the emission starting voltage of the thin film EL element 20 shall become 195 V which is 25 V lower than 220 V which ZnS : MnS bottom layer 7a is not placed there. Also, by making the ZnS : MnS bottom layer 7a of 200 nm thick, the emission starting voltage shall become 185 V which is 35 V lower than the 220 V which ZnS : MnS bottom layer 7a is not placed there. Also, when the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a exceeds 200 nm, the emission starting voltage shall become lower when the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a gets larger.

[0084]

As stated, when the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a increases, the emission starting voltage shall become lower. Therefore, the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a shall be at least 100 nm, but the thicker the better.

[0085]

However, if the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a becomes more than 200 nm, the wavelength of the whole laminated emission layer 7 shall be longer by the emission from the ZnS : MnS bottom layer 7a, such shortening wavelength effect shall become lower, that is the main purpose of using the emission layer 7b. Because of this, the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a shall preferably be less than 200 nm. Therefore, the thickness of the ZnS : MnS bottom layer 7a shall preferably be within the range of between 100 and 200 nm.

[0086]

Both the thin film EL element 10 and 20 of the implementation example 1 and 2 can be applied to a thin film EL display panel which is one of the flat thin style displays. Therefore, for example, they can be made into 2-color display multi-color thin film EL display panels of red and green by creating a red and a green filter at the crossing point of each band style electrode of between each band electrode and the transparent electrode layer of the rear electrode layer on the surface of the transparent electrode layer 6.

[0087]

[Effectiveness of the invention]

It is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel which shall have an emission layer that either Mn or Mn compound is added for emission for the main body which is composed of  $Zn_{1-X}MgXS:Mn$  (or Mn compound), and makes an emission layer by performing a deposition technique using the pellet on the substrate, and the Mn density of such pellet is within 0.1 to 0.2 at%. By this, it is possible to produce the thin film EL element which shall have a high luminance emission layer of  $Zn_{1-X}MgXS:Mn$  (or Mn compound).

[0088]

The manufacturing method of the thin film EL element which is mentioned in Claim 2, that is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel, which is mentioned in Claim 1 has a feature of performing a deposition technique using the abovementioned pellet by heating the abovementioned substrate to temperatures between the range of 250 to 275 °C or 150 to 200 °C. Following the above method, it can prevent the lack and pixel destruction of the emission layer, and

decrease the number of abnormal growing points which shall occur from producing the MgS crystal due to the deposition of the  $Zn_{1-X}MgXS:Mn$  pellet which shall be performed at the substrate temperature of over 275 °C and between 200 °C to 250 °C which makes well-oriented strong ability.

[0089]

The manufacturing method of the thin film EL element, which is mentioned in Claim 3 that is concerning the manufacturing method of the thin film EL panel, which is mentioned in Claim 1 or 2 has a feature of performing a deposition technique using the abovementioned pellet on the bottom layer, after forming such a bottom layer, which is composed of ZnS, and Mn or Mn compound, is added to the ZnS on the abovementioned substrate. As a result, the emission starting voltage of the thin film EL element shall decrease.

[0090]

The manufacturing method of the thin film EL element, which is mentioned in Claim 4 that is concerning the manufacturing method of the thin film EL element, which is mentioned in Claim 3, has a feature of having the thickness of the abovementioned bottom layer within 100 to 200nm. Following the above method, by making the thickness of the abovementioned bottom layer more than 100nm, such emission starting voltage of the thin film EL element shall decrease sufficiently. Also, by making the thickness of the abovementioned bottom layer less than 200nm, it shall prevent the wavelength of the thin film EL element to become longer.

[0091]

Therefore, the other manufacturing method of the thin film EL element shall be, in order to accomplish the abovementioned fourth purpose, having the X value of composition of the abovementioned pellet within the range of 0.1 to 0.32, forming an emission layer by performing the deposition technique using the pellet which shall have the main material with the  $Zn_{1-X}MgXS:Mn$  with Mn or Mn compound added. Following the abovementioned method, it shall be obtained to create the thin film EL element which shall have high luminance  $Zn_{1-X}MgXS:Mn$  (or Mn compound) by forming the emission layer by performing the deposition technique using the pellet of X value within 0.1 to 0.32 which is composed by the  $Zn_{1-X}MgXS:Mn$  with Mn or Mn compound added.

[Simple explanation of the figures]

[Figure 1]

It is a cross section view of one implementation example of the thin film EL element concerning this invention.

[Figure 2]

It is a diagram to indicate the changes of the peak wavelength of the abovementioned thin film EL element in accordance with the changes of the Mg composition ratio X of the source pellet.

[Figure 3]

It is a diagram to indicate the changes of the emission luminance of the abovementioned thin film EL element in accordance with the changes of the Mg composition ratio X of the source pellet.

[Figure 4]

It is a diagram to indicate the changes of the Mn density of the abovementioned thin film EL element in accordance with the changes of emission luminance of the source pellet.

[Figure 5]

It is a diagram to indicate the changes of crystallization of the emission layer of the abovementioned thin film EL element in accordance with the changes of the deposition substrate temperature of the source pellet, and

- (a) shows the changes of the number of abnormal growing points, and
- (b) shows the changes of X-ray diffraction intensity.

[Figure 6]

It is a diagram to indicate the changes of each component amount of the abovementioned thin film EL element in accordance with the changes of the deposition substrate temperature of the source pellet.

[Figure 7]

It is a cross section view of another implementation example of the thin film EL element concerning this invention.

[Figure 8]

It is a diagram to indicate the changes of emission starting voltage in accordance with the changes of the thickness of the ZnS : MnS bottom layer of the thin film EL element of the abovementioned other implementation.

[Explanation of the symbol]

- 1. Glass substrate
- 2. Rear electrode layer

- 3. The first insulation layer
- 4. Emission layer
- 5. The second insulation layer
- 6. Transparent electrode layer
- 7. Laminated emission layer
- 7a. Bottom layer
- 7b. Emission layer
- 10. Thin film EL element
- 20. Thin film EL element

[Figure 1] (upper left)

[Figure 2] (upper right)

Y-axis: Peak wavelength (nm)

X-axis: Mg composition ratio X

In the diagram:

PL of the source pellet (upper line)

EL of the thin film EL element (lower line)

[Figure 3] (middle, left)

Y-axis: Emission luminance (cd / m<sup>2</sup>)

X-axis: Mg composition ratio X

[Figure 4] (middle, right)

Y-axis: Emission luminance (cd / m<sup>2</sup>)

X-axis: Mn density of the source pellet (at%)

[Figure 5] (bottom 2)

(a)

Y-axis: Number of the abnormal growing point

X-axis: Deposition substrate temperature (°C)

(b)

Y-axis: X-ray diffraction intensity (a.u)

X-axis: Deposition substrate temperature (°C)